

© EPODOC / EPO

- PN - JP10001461 A 19980106  
 PD - 1998-01-06  
 PR - JP19960150766 19960612  
 OPD - 1996-06-12  
 TI - PRODUCTION OF METHYLENE CROSS-LINKED POLYPHENYLENEPOLYAMINE  
 CONSISTING ESSENTIALLY OF TRIAMINODIPHENYLMETHANE  
 AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an improved method for producing a methylene cross-linked polyphenylenepolyamine composed of component consisting essentially of triaminodiphenylmethanes useful for an industrial use without a complexed operation and under a mild condition. SOLUTION: A formaldehyde aqueous solution is added to aniline in the presence of an acid catalyst to perform a condensation reaction, further an aromatic diamine is added to the resultant product at 0-40 deg.C without separating the condensation product and keeping the temperature of a rearrangement reaction after the addition of the aromatic diamine from the temperature at the time of the addition of the aromatic diamine to below 150 deg.C. The aromatic diamine is one or more kinds selected from 2,4-tolylenediamine, 2,6- tolylenediamine and m-phenylenediamine.  
 IN - MATSUKAWA RIKIYA; ONO AKIHIRO; KURODA KAZUMOTO  
 PA - MITSUI PETROCHEMICAL IND  
 IC - C07C211/50; C07C209/78; C08G12/08; C07B61/00  
 TI - Production of methylene-crosslinked polyphenylene-poly:amine containing tri:amino-di:phenylmethane(s) - by adding aqueous solution of formaldehyde in aniline in the presence of acid catalyst to conduct condensation reaction and adding aromatic di:amine without isolating condensation product  
 AN - 1998-114790 [11]  
 PR - JP19960150766 19960612  
 PN - JP10001461 A 19980106 DW199811 C07C211/50 005pp  
 PA - (MITK ) MITSUI TOATSU CHEM INC  
 IC - C07B61/00 ;C07C209/78 ;C07C211/50 ;C08G12/08  
 AB - J10001461 Production of methylene-crosslinked polyphenylene polyamine of which main components are triaminodiphenylmethanes comprises: adding aqueous solution of formaldehyde in aniline in the presence of acid catalyst to conduct condensation reaction and adding aromatic diamine in succession at 0-40 deg. C without isolating condensation product; at that time, rearrangement temperature after addition of aromatic diamine is from temperature of aromatic diamine addition to that lower than 150 deg. C.  
 - USE - Polyphenylene polyamine is used as hardener for epoxy resin or as intermediate for polyisocyanate.  
 - ADVANTAGE - Methylene-crosslinked polyphenylene polyamine containing triamino diphenyl-methanes as main components can be efficiently produced under suppression of formation of diamino-diphenyl-methane component.  
 - (Dwg.0/0)  
 OPD - 1996-06-12  
 PN - JP10001461 A 19980106  
 PD - 1998-01-06  
 AP - JP19960150766 19960612  
 IN - MATSUKAWA RIKIYA; ONO AKIHIRO; KURODA KAZUMOTO  
 PA - MITSUI PETROCHEM IND LTD

© PAJ / JPC

- TI - PRODUCTION OF METHYLENE CROSS-LINKED POLYPHENYLENEPOLYAMINE  
CONSISTING ESSENTIALLY OF TRIAMINODIPHENYLMETHANE
- AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an improved method for producing a methylene  
cross-linked polyphenylenepolyamine composed of component consisting essentially of  
triaminodiphenylmethanes useful for an industrial use without a complexed operation and under a  
mild condition.
- SOLUTION: A formaldehyde aqueous solution is added to aniline in the presence of an acid  
catalyst to perform a condensation reaction, further an aromatic diamine is added to the resultant  
product at 0-40 deg.C without separating the condensation product and keeping the temperature  
of a rearrangement reaction after the addition of the aromatic diamine from the temperature at the  
time of the addition of the aromatic diamine to below 150 deg.C. The aromatic diamine is one or  
more kinds selected from 2,4-tolylenediamine, 2,6- tolylenediamine and m-phenylenediamine.
- SI - C07B61/00
- I - C07C211/50 ;C07C209/78 ;C08G12/08

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-1461

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 211/50		8828-4H	C 0 7 C 211/50	
209/78		8828-4H	209/78	
C 0 8 G 12/08	NCN		C 0 8 G 12/08	NCN
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-150766

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月12日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 松川 力也

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧  
化学株式会社内

(72) 発明者 大野 明広

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧  
化学株式会社内

(72) 発明者 黒田 一元

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧  
化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 トリアミノジフェニルメタン類を主要成分とするメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 煩雑な操作を無くし、穏和な条件下、工業的に有用なトリアミノジフェニルメタン類を主要成分とするメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンの改良された製造方法を提供する。

【解決手段】 アニリン中、酸触媒の存在下ホルムアルデヒド水溶液を添加し縮合反応を行った後、縮合反応生成物を単離することなく、引き続き芳香族ジアミンを0～40℃で添加し、芳香族ジアミン添加後の転位反応温度が芳香族ジアミン添加時の温度から150℃未満であることを特徴とするトリアミノジフェニルメタン類を主要成分とするメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アニリン中、酸触媒の存在下ホルムアルデヒド水溶液を添加し縮合反応を行った後、縮合反応生成物を単離することなく、引き続き芳香族ジアミンを0～40℃で添加し、芳香族ジアミン添加後の転位反応温度が芳香族ジアミン添加時の温度から150℃未満であることを特徴とするトリアミノジフェニルメタン類を主要成分とするメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンの製造方法。

【請求項2】芳香族ジアミンが2, 4-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、m-フェニレンジアミンから選ばれる一種以上である請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアミンの製造方法に関する、更に詳しくは、トリアミノジフェニルメタン類を主要成分とするメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンの改良された製造方法に関するものである。

【0002】ポリアミンは、化学工業における各種の原料として有用である。特に、エポキシ樹脂、ポリウレタンまたはポリウレアの硬化剤、ポリアミドの原料として特徴ある性能が期待される。また、上記ポリアミンはホスゲン化により対応するポリイソシアネートを製造するための中間体として有用である。ホスゲン化により得られたポリイソシアネートは弾性を有するポリウレタンの製造によく用いられる。

【0003】トリアミノジフェニルメタンのように非対称なポリアミンは反応性に差を有するアミノ基を有するためイソシアネートとの反応成分として使用する場合、NCO基に対するその難易の順に応じた反応性のため最も価値のある成分である。

## 【0004】

【従来の技術】トリアミノジフェニルメタンを含有するメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンの製造方法に関してはアミノベンジルアミン混合物と芳香族ジアミン類より製造する方法が提唱されている（特公昭49-14746号公報）が、縮合生成物であるアミノベンジルアミン混合物を単離し、約200℃前後の高温下で再度反応する必要があり工業的に有利な方法ではなかった。

【0005】非対称なポリアミンの製造方法については芳香族アミンとホルムアルデヒドと酸触媒の存在下、60℃以下で反応させ、続けてホルムアルデヒドとの反応性の高い第二の芳香族アミンを添加し60℃以上に加熱して反応させる方法（特開昭52-87149号公報）があるが、この方法では、非対称なポリアミンと対称なポリアミンが混合物として得られており、しかも第二アミンが芳香族モノアミンであるため、その結果生成する非対称ポリアミンはジアミンが主成分となり、トリアミノジフェニルメタンを選択的に生成することは開示されていない。

【0006】また、芳香族アミンとホルムアルデヒドとを酸触媒の存在下、60℃以下で反応させた場合でも、実際に40℃を越え、60℃以下の範囲で縮合を行い、同温度で芳香族ジアミンの添加を行った場合、芳香族ジアミンを添加するまでの間にジアミノジフェニルメタンの生成が進んでおり、最終的にトリアミノジフェニルメタンを主要成分とするポリアミンを得ることはできないことが判明した。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記製造法の欠点を解決し、工業的に有用なトリアミノジフェニルメタン類を主要成分とするメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンの改良された製造方法を提供する事である。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の目的を達成すべく、種々検討した結果、酸触媒の存在下、アニリンとホルムアルデヒドの縮合反応を行い、続いて特定の温度条件下、芳香族ジアミンを添加するとジアミノジフェニルメタンへの転移反応がほとんど進行せず、ジアミン類がアニリンに比べ格段に反応性に富むために、非対称のトリアミノジフェニルメタン類が選択的に生成し、しかもオリゴマーがほとんど生成しないことを見いだし本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明はアニリン中、酸触媒の存在下ホルムアルデヒド水溶液を添加し縮合反応を行った後、縮合反応生成物を単離することなく、引き続き芳香族ジアミンを0～40℃で添加し、芳香族ジアミン添加後の転位反応温度が芳香族ジアミン添加時の温度から150℃未満であることを特徴とするトリアミノジフェニルメタン類を主要成分とするメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンの製造方法、更には、芳香族ジアミンが2, 4-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、m-フェニレンジアミンから選ばれる一種以上である前記の方法である。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の初期反応はアニリンに酸触媒を添加し、ホルムアルデヒドと40℃以下、好ましくは30℃以下で行う縮合反応である。縮合物の転位反応は室温付近でも僅かではあるが進行しておりトリアミノジフェニルメタン選択率を高くする為には出来るだけ低温でホルムアルデヒドを添加した方がよい。アニリンの使用量はホルムアルデヒドに対して1.0モル以上、好ましくは1.5モルから5.0モルである。あまり少ないと多量の縮合中間体が析出して作業性が悪くなり、多量に使用するのには経済的に不利である。

【0011】ホルムアルデヒド添加後、引き続き0～40℃以下、好ましくは20～30℃で芳香族ジアミンを添加する。この場合、トリアミノジフェニルメタン類の

選択率を高くする為には出来るだけ低温で添加するのが好ましい。しかし、あまり低い温度では芳香族ジアミンが溶解せず、作業性も悪くなるため実用的ではない。また、40℃を越える温度で芳香族ジアミンの添加を行うと、ジアミノジフェニルメタンの含量が増え、トリアミノジフェニルメタン類の選択率が低下し、好ましくない。また、引き続き熟成を行うが、あまり温度が低すぎると芳香族ジアミンが溶解せず、また転位反応が長くなるため、30℃から60℃で1時間から5時間熟成するのが好ましい態様である。更に、150℃未満の温度、好ましくは100℃付近まで昇温して反応を完結させることも出来る。その後、冷却して中和しアミン反応マスを得る。未反応のアニリン及び芳香族ジアミンを減圧蒸留により留去して、目的のトリアミノジフェニルメタン類を主要成分とするメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンを得る事が出来る。

【0012】本発明で用いる芳香族ジアミンとしては、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、及びその類似物の如き、置換したジアミン、2-クロロフェニレン-1, 3-ジアミン、4-ブロモフェニレン-1, 3-ジアミン、2-メトキシフェニレン-1, 4-ジアミン、3-エトキシフェニレン-1, 2-ジアミン、4-ヘキシロキシフェニレン-1, 2-ジアミン、2, 4-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、2, 3-トリレンジアミン、3, 4-トリレンジアミン、1, 2-キシレン-4, 5-ジアミン、2-エチルフェニレン-1, 4-ジアミン、2-ヘキシルフェニレン-1, 4-ジアミン、ジ(4-アミノフェニル)メタン、4, 4'-ジアミノジフェニル及びその類似物の如き芳香族ジアミンなどが挙げられる。更に、これらを混合して使用することも出来る。これらの中でも、特に有効なものとして2, 4-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、*m*-フェニレンジアミンが挙げられる。

【0013】芳香族ジアミンの使用量は容積効率や触媒の使用量などの問題もあり、経済性を考慮して適宜決められるが、ホルムアルデヒドに対して好ましくは0.3~10モルである。

【0014】使用される酸触媒としては、無機または有機の酸、例えば、塩酸、燐酸、硫酸または硝酸等の鉱酸、あるいは、メタンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸等の有機スルホン酸、更にはトリフルオロメタンスルホン酸、ナフィオンH（商品名：デュボン社製）等の超強酸が挙げられる。これらは、単独で使用しても、併用しても良い。工業的に好ましいのは塩酸である。

【0015】触媒の使用量はアニリンと芳香族ジアミンの総モル数に対して0.01~2倍モルの範囲、好ましくは0.03~0.5倍モルである。

【0016】本発明のポリアミンを製造する方法は、反応に不活性な溶媒を使用しても良く、また、無溶媒で実

施することもできる。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、モノクロルベンゼン、オルソジクロルベンゼン等の塩素化炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、酢酸*n*-ブチル、酢酸イソアミル等のエステル類が多用される。

【0017】反応終了後、触媒として使用した酸は、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水等の希アルカリ水溶液で中和した後、分液して除去する。得られた有機層を真空蒸留する事によりトリアミノジフェニルメタン類を主要成分とするメチレン架橋ポリフェニレンポリアミン混合物である目的物を得ることができる。

【0018】上記の反応から得られるトリアミノジフェニルメタン類を主要成分とするメチレン架橋ポリフェニレンポリアミン混合物は従来から使用されている目的に用いることが出来る。例えばポリアミン混合物をエポキシ樹脂の硬化剤として使用したり、あるいはホスゲン化による対応するポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの製造の際の中間体として用いることが出来る。

【0019】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

実施例1（2, 4-トリレンジアミン）

窒素気流中攪拌下、1リットルフラスコにアニリン223.2g（2.4モル）を仕込み35%塩酸112.6g（1.08モル）を添加して20℃に保った。続いて37%ホルマリン81.1g（1.0モル）を30℃以下に保って添加し30分間30℃以下で熟成した。同温度で2, 4-トリレンジアミン195.2g（1.6モル）を添加し、次いで50℃で5時間保ち続いて90℃に昇温する事により反応を完結させた。続いて70℃に冷却し32%NaOH水162g（1.3モル）を加え、1時間静置後分液した有機層を分液した。温水300gで3回洗浄して428.9gの粗アミンを得た。粗アミンの組成は

ジアミノジフェニルメタン	8.7%
トリアミノジフェニルメタン	51.3%
アニリン	15.9%
2, 4-トリレンジアミン	10.4%
多核体ポリアミン類	13.7%

であった。過剰のアニリンを留去後、200℃、1.0mmHgで薄膜蒸発機を用いて2, 4-トリレンジアミンを留去してポリアミン混合物を得た。ポリアミン混合物の組成は

ジアミノジフェニルメタン	6.3%
トリアミノジフェニルメタン	72.9%
2, 4-トリレンジアミン	0.7%
多核体ポリアミン類	20.1%

であった。

【0020】上記の方法で造ったポリアミン混合物を以下の如くホスゲン化した。ポリアミン混合物をクロロベンゼン(100ml)中にとかし、攪拌しながら、5℃に冷却したホスゲンのクロロベンゼン(200ml)飽和溶液にゆっくり加えた。得られた混合物を攪拌し、ゆっくり75℃まで加熱した。得られたスラリーの中にホスゲンを一様な流れて通し、混合物の温度をゆっくり120℃にあげ、透明な溶液が得られ、かつ塩化水素の放出が止むまでその温度に保ち攪拌した。得られた溶液に窒素を通し、過剰のホスゲンを除き、クロロベンゼン溶液を減圧下で蒸留する事により除去した。かくして約6%のジイソシアナトフェニルメタン、約70%の(4-イソシアナトフェニル)-(2,4-ジイソシアナト-5-メチルフェニル)メタンを主成分とするメチレン架橋ポリフェニレンポリイソシアネート混合物が得られた。

#### 【0021】実施例2

2,4-トリレンジアミンを添加する際の温度を10℃に変更する以外は実施例1と同様の原料モル比、同様の操作で行い、粗アミン431.0gを得た。粗アミンの組成は

ジアミノジフェニルメタン	5.9%
トリアミノジフェニルメタン	45.7%
アニリン	19.0%
2,4-トリレンジアミン	13.0%
多核体ポリアミン類	16.4%

であった。過剰のアニリンを留去後、200℃、1.0mmHgで薄膜蒸発機を用いて2,4-トリレンジアミンを留去してポリアミン混合物を得た。ポリアミンの組成は

ジアミノジフェニルメタン	8.6%
トリアミノジフェニルメタン	66.7%
2,4-トリレンジアミン	0.5%
多核体ポリアミン類	24.2%

であった。得られたポリアミンの混合物を実施例1の終わりの部分に記載した方法を用いてホスゲン化してメチレン架橋ポリフェニレンポリイソシアネートの対応する混合物を得た。

#### 【0022】実施例3

2,4-トリレンジアミンを添加する際の温度を40℃に変更する以外は実施例1と同様の原料モル比、同様の操作で行い、粗アミン434.6gを得た。粗アミンの組成は

ジアミノジフェニルメタン	13.1%
トリアミノジフェニルメタン	49.0%
アニリン	17.0%
2,4-トリレンジアミン	12.9%
多核体ポリアミン類	8.0%

であった。過剰のアニリンを留去後、200℃、1.0mmHgで薄膜蒸発機を用いて2,4-トリレンジアミ

ンを留去してポリアミン混合物を得た。ポリアミンの組成は

ジアミノジフェニルメタン	18.5%
トリアミノジフェニルメタン	69.3%
2,4-トリレンジアミン	0.6%
多核体ポリアミン類	11.6%

であった。得られたポリアミンの混合物を実施例1の終わりの部分に記載した方法を用いてホスゲン化してメチレン架橋ポリフェニレンポリイソシアネートの対応する混合物を得た。

#### 【0023】実施例4(m-フェニレンジアミン)

2,4-トルエンジアミンをm-フェニレンジアミンに変更する以外は実施例1と同様の原料モル比、同様の操作で行い、粗アミン392.7gを得た。粗アミンの組成は

ジアミノジフェニルメタン	2.4%
トリアミノジフェニルメタン	42.3%
アニリン	21.8%
m-フェニレンジアミン	15.7%
多核体ポリアミン類	17.8%

であった。過剰のアニリンを留去後、200℃、1.0mmHgで薄膜蒸発機を用いてm-フェニレンジアミンを留去してポリアミン混合物を得た。ポリアミンの組成は

ジアミノジフェニルメタン	2.0%
トリアミノジフェニルメタン	67.9%
m-フェニレンジアミン	0.4%
多核体ポリアミン類	29.7%

であった。得られたポリアミンの混合物を実施例1の終わりの部分に記載した方法を用いてホスゲン化してメチレン架橋ポリフェニレンポリイソシアネートの対応する混合物を得た。

#### 【0024】実施例5(2,6-トリレンジアミン)

2,4-トリレンジアミンを2,6-トリレンジアミンに変更する以外は実施例1と同様の原料モル比、同様の操作で行い、粗アミン431.2gを得た。粗アミンの組成は

ジアミノジフェニルメタン	7.5%
トリアミノジフェニルメタン	53.2%
アニリン	17.3%
2,6-トリレンジアミン	11.3%
多核体ポリアミン類	10.7%

であった。過剰のアニリンを留去後、200℃、1.0mmHgで薄膜蒸発機を用いて2,6-トリレンジアミンを留去してポリアミン混合物283.4gを得た。ポリアミン混合物の組成は

ジアミノジフェニルメタン	6.8%
トリアミノジフェニルメタン	76.8%
2,6-トリレンジアミン	0.4%
多核体ポリアミン類	16.0%

であった。

【0025】比較例1

2,4-トリレンジアミンを添加する際の温度を60℃に変更する以外は実施例1と同様の原料モル比、同様の操作で行い、粗アミン429.6gを得た。粗アミンの組成は

ジアミノジフェニルメタン	29.5%
トリアミノジフェニルメタン	25.3%
アニリン	18.6%
2,4-トリレンジアミン	17.4%
多核体ポリアミン類	9.2%

であった。過剰のアニリンを留去後、200℃、1.0mmHgで薄膜蒸発機を用いて2,4-トリレンジアミンを留去してポリアミン混合物を得た。ポリアミンの組成は

ジアミノジフェニルメタン	45.6%
トリアミノジフェニルメタン	39.1%
2,4-トリレンジアミン	0.7%
多核体ポリアミン類	14.6%

でありトリアミノジフェニルメタンの含量が低いものであった。得られたポリアミンの混合物を実施例1の終わりの部分に記載した方法を用いてホスゲン化してメチレン架橋ポリフェニレンポリイソシアネートの対応する混合物を得た。

【0026】

【発明の効果】本発明の方法によれば、実施例からも明らかな様に工業的に有用なトリアミノジフェニルメタン類を主要成分とするメチレン架橋ポリフェニレンポリアミンを効率的に製造する事が出来る。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**